



**UNIVERSITATEA "ALEXANDRU IOAN CUZA"  
IAȘI  
FACULTATEA DE FIZICĂ**

***Contribuții la studiul plasmelor utilizate la  
neutralizarea poluanților gazoși***

***- rezumatul tezei de doctorat -***

***Conducător științific:  
Prof. dr. Gheorghe POPA***

***Doctorand:  
Remus-Sorin DOBREA***

***Septembrie 2013***

# CUPRINS

<b>Introducere</b> .....	1
<b>Cap.I: Monitorizarea calității aerului și metode și tehnici de reducere a noxelor</b>	
I.1. Sistemul național de monitorizare a calității aerului.....	2
I.1.1 Noxe monitorizate de rețeaua națională.....	3
I.1.2. Noxe monitorizate de sisteme dedicate.....	9
I.2. Metode și tehnici cu plasmă pentru reducerea concentrației noxelor din atmosferă.....	12
I.2.1. Sisteme cu plasmă de temperatură joasă.....	12
I.2.2. Sisteme cu plasmă de temperatură înaltă.....	15
<b>Cap. II. Metode și tehnici de diagnoză a plasmei de microunde utilizate în procese de depoluare</b>	
II.1. Plasma descărcării de microunde.....	18
II.2. Modelul cinetic al reacțiilor de disociere a noxelor în plasmă.....	19
II.3. Metode și tehnici electrice de diagnoză a plasmei descărcării de microunde.....	24
II.3.1. Sonda Langmuir.....	24
II.3.2. Sonda triplă.....	28
II.4. Metode și tehnici spectrale de diagnoză a plasmei descărcării de microunde.....	30
II.4.1. Spectrele de emisie.....	31
II.4.1.1. Determinarea speciilor de particule prezente în plasma descărcării de microunde.....	31
II.4.1.2. Determinarea temperaturii electronilor plasmei din măsurători ale intensităților relative ale liniilor spectrale .....	33
II.4.2. Spectre de absorbție.....	34
II.4.2.1. Spectrul de absorbție a radiației diodei laser .....	38
II.4.2.2. Determinarea temperaturii și concentrației atomilor din spectrul de absorbție a radiației diodei laser.....	39
II.5. Spectrometria de masă.....	41
II.5.1. Spectrometria de masă în sisteme la presiune atmosferică.....	41
II.5.2. Calibrarea spectrometrului de masă.....	43

**Cap.III. Diagnoza electrică și optică a plasmei de microunde la presiune joasă utilizată în neutralizarea dioxidului de carbon. Rezultate experimentale**

III.1. Descrierea dispozitivului experimental.....	44
III.2. Elemente de protecție în utilizarea instalației de producere a plasmei de microunde.....	47
III.3. Determinarea temperaturii electronilor din măsurători ale intensității relative a liniilor spectrale.....	51
III.4. Determinarea densității și temperaturii atomilor metastabili de oxigen prin TDLAS.....	56
III.5. Investigarea disocierii dioxidului de carbon la presiune medie.....	58
III.6. Investigarea disocierii dioxidului de carbon la presiune atmosferică.....	64

**Cap.IV. Diagnoza electrică și optică a plasmei de microunde utilizată în neutralizarea monoxidului de azot. Rezultate experimentale**

IV.1. Determinarea parametrilor plasmei cu ajutorul sondei simple și triple.....	68
IV.2. Determinarea temperaturii electronilor din măsurători ale intensității relative a liniilor spectrale.....	74
<b>Concluzii.....</b>	<b>78</b>
<b>Bibliografie.....</b>	<b>82</b>

## **INTRODUCERE**

Aceasta teză cuprinde elemente de actualitate tratate în multe laboratoare de cercetare din lume la care sunt adăugate și câteva rezultate originale, obținute în laboratorul de fizica plasmei al Facultății de Fizică, Universitatea „Al. I. Cuza”, cu referire directă la metodele de diagnoză și caracterizare a plasmelor de microunde utilizate în tehnici de depoluare cu plasmă. În prezent sunt studiate și în bună măsură utilizate, inclusiv la scară industrială, diferite tehnici și metode de distrugere sau de modificare a poluanților din mediul înconjurător. Acest demers este prioritar în această etapă a societății lucru impus de faptul că o dezvoltare armonioasă a societății nu poate neglija factorul mediu și implicațiile majore ale distrugerii acestuia. În acest sens se fac eforturi majore în toate țările pentru asigurarea, încă de la nivel local, a unui anumit nivel al poluării. Astfel, calitatea aerului este monitorizată continuu și în grupurile de cercetare, cu deosebire din țările avansate tehnologic, se căuta tehnici eficiente de diminuare a emisiilor de gaze poluante în atmosferă. Dintre categoriile de gaze poluante emise în atmosferă, compușii organici volatili (COV) și gazele ce produc efectul de seră prezintă un pericol ridicat, marea majoritate a substanțelor ce sunt incluse în aceste clase fiind, în general, toxice iar unele dintre ele cancerigene.

În cadrul acestei lucrări ne propunem studierea și investigarea plasmei unei descărcări de microunde folosită pentru descompunerea unor poluanți gazoși din categoria oxizilor cum ar fi:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ .

Lucrarea este structurată pe patru capitole bine definite completate de o introducere și respectiv concluzii. În primul capitol sunt descrise noxele care care sunt monitorizate în cadrul rețelei naționale de monitorizare a calității aerului cât și cele care nu fac obiectul acestei monitorizări, urmând ca în partea finală a capitolului să fie descrise descărcările cu plasmă de temperatură joasă și temperatură înaltă ce sunt folosite pentru disocierea noxelor. În capitolul doi sunt descrise metodele electrice și optice de diagnoză a plasmei de temperatură joasă. În ceea ce privește capitolele trei și patru, acestea cuprind rezultate experimentale obținute, cu metodele descrise în capitolul doi, într-o plasmă de microunde utilizată pentru disocierea dioxidului de carbon, la presiune joasă, medie și la presiune atmosferică, cât și a monoxidului de azot.

### ***Cap.I. Monitorizarea calității aerului și metode și tehnici de reducere a noxelor***

O dată cu creșterea poluării și implicit a efectului de seră s-a pus problema reducerii noxelor prin diferite tehnici și metode de depoluare. Pentru a aplica aceste metode și tehnici de depoluare este necesar să cunoaștem poluanții, concentrațiile lor cât și efectele pe care le pot produce asupra sănătății umane și ecosistemelor. Dacă ne limităm la poluanții gazoși aceștia

sunt monitorizați la nivel național fie de Rețeaua Națională de Monitorizare a Calității Aerului din cadrul Agenției Naționale pentru Protecția Mediului fie fac obiectul unor sisteme cu o arie de monitorizare zonală, locală sau chiar la sursa de producere a acestora. Rețeaua Națională de Monitorizare a Calității Aerului asigură monitorizarea gazelor de imisie. Acestea sunt gaze ce au o zonă de răspândire foarte largă iar concentrațiile lor sunt de ordinul celor suportate de carte om. Scopul rețelei este să evalueze și să cunoască nivelul calității aerului și de asemenea să informeze în permanență publicul cât și autorități și instituții interesate cu privire la aceasta [1].



*Fig.1.1. Stație de monitorizare de tip regional*



*Fig.1.2. Stație de monitorizare de tip urban*

Rețeaua cuprinde 142 de stații automate de monitorizare ce furnizează date despre calitatea aerului care sunt reprezentative pentru o anumită arie din jurul fiecărei stații. Poluanții studiați de către aceste stații automate sunt: ozonul, oxizii de azot, dioxidul de sulf, pulberile în suspensie PM10, PM2.5, monoxidul de carbon și benzenul. În cele ce urmează vor fi evidențiate principalele caracteristici ale fiecărui poluant investigat.

Ozonul este un gaz foarte oxidant, foarte reactiv, cu miros înecăcios de usturoi. În mod natural el se formează în stratosferă și asigură protecția lumii vii de pe Pământ împotriva radiației UV. Dacă este prezent la nivelul solului acesta intră în componența "smogului fotochimic" [1]. Concentrațiile mici de ozon pot provoca iritarea traiectului respirator și iritarea ochilor, în timp ce, concentrațiile mari de ozon pot provoca reducerea funcției respiratorii [1].

Oxizii de azot sunt gaze ce au în componența azot și oxigen și sunt foarte reactive. Din cadrul lor fac parte :

- monoxidul de azot (NO) care este un gaz incolor și inodor;

- dioxidul de azot ( $\text{NO}_2$ ) care este un gaz de culoare brun-roșcat cu un miros puternic, înecăcios [1]. Deoarece în prezența luminii solare oxizii de azot pot reacționa cu hidrocarburile și pot forma oxidanți fotochimici aceștia pot fi declarați responsabili atât pentru formarea smogului, a ploilor acide, și a efectului de seră cât și pentru deteriorarea calității apei și reducerea vizibilității în zonele urbane. Expunerea pe termen lung la o concentrație redusă poate distruge țesuturile pulmonare ducând la emfizem pulmonar iar expunerea la concentrații ridicate chiar și pentru un timp foarte scurt poate determina chiar decesul [1].

Dioxidul de sulf este un poluant primar, a cărui importanță a scăzut în ultimii ani deoarece a scăzut nivelul concentrației sale. În natură acest poluant este datorat erupțiilor vulcanice, fitoplanctonului marin, fermentației bacteriene în zonele mlăștinoase, oxidării gazului cu conținut de sulf rezultat din descompunerea biomasei [1]. Expunerea la o concentrație mare de dioxid de sulf poate provoca dificultăți respiratorii severe, iar persoanele cele mai afectate sunt persoanele cu astm, copiii, vârstnicii și persoanele cu boli cronice ale căilor respiratorii [1].

Pulberile în suspensie reprezintă o problemă acută la nivelul Uniunii Europene și puține țări se încadrează în limita impusă de directivele europene.  $\text{PM}_{10}$  și  $\text{PM}_{2.5}$  sunt clasificări ale pulberilor în suspensie în funcție de mărime, acestea reprezentând particule cu diametrul aerodinamic mai mic de 10 micrometri respectiv 2.5 micrometri. În natură acestea pot fi produse de: erupțiile vulcanice, eroziunea rocilor, furtunile de nisip și dispersia polenului, iar printre sursele antropice ce pot da naștere pulberilor în suspensie se numără: activitatea industrială, sistemul de încălzire a populației, centralele termoelectrice [1].

Monoxidul de carbon este un gaz de origine atât naturală cât și antropică ce nu prezintă miros, culoare, sau gust [1]. Concentrația sa este ridicată în zonele de trafic având astfel o corelare pozitivă (concentrațiile sunt direct proporționale) cu ceilalți poluanți de trafic, benzenul și oxizii de azot  $\text{NO}_x$ . Segmentul de populație cel mai afectat de expunerea la monoxid de carbon îl reprezintă copiii, vârstnicii, persoanele cu boli respiratorii și cardiovasculare, persoanele anemice și fumătorii [1].

Benzenul este un compus aromatic, toxic și volatil, insolubil în apă, recunoscut pentru faptul că poate provoca cancer cât și efecte dăunătoare asupra sistemului nervos central. Ca surse de proveniență 90% din cantitatea de benzen din atmosfera provine din traficul rutier, iar restul de 10% provine din evaporarea combustibilului în timpul stocării și distribuției acestuia [1].

Dacă dăm crezare rapoartelor Uniunii Europene, puține țări din UE sunt în grafic cu nivelul concentrațiilor poluanților atmosferici. Majoritatea țărilor înregistrează depășiri la concentrațiile de pulberi în suspensie  $\text{PM}_{10}$ . Dacă în anii 1970 – 1980 poluantul cel mai supravegheat era dioxidul de sulf, deoarece era un factor determinant în apariția ploilor acide, acum concentrația lui a mai scăzut datorită apariției filtrelor de la coșurile de evacuare a sistemelor de

încălzire. În prezent, în linia întâi a celor mai intens monitorizați poluanți regăsim pulberile în suspensie, ozonul cât și oxizii de azot. Din acest motiv cercetătorii caută noi metode de distrugere a acestor noxe, urmărind o distrugere totală sau o transformare totală din noxe periculoase pentru sănătatea omului în radicali sau compuși netoxici ce pot fi folosiți în diferite activități.

În realitate în atmosferă există multe alte noxe care după cum am spus și în subcapitolul anterior, fie nu sunt monitorizate, fie fac obiectul altor sisteme de urmărire și evaluare. Între acestea sunt vaporii unor compuși organici, generic numiți prin VOC (volatile organic compounds), compuși organici din categoria biogazelor și nu în ultimul rând dioxidul de carbon.

Compușii organici volatili sunt compuși chimici organici ce au punct de fierbere mic cât și o presiune a vaporilor mare la temperatura camerei. Aceste caracteristici le fac să se evapore sau să sublimeze foarte repede în mediul înconjurător. Originea lor poate fi atât naturală cât și datorată acțiunii omului. Aceștia pot fi împărțiți în mai multe categorii: i) cea a solvenților pe bază de alcool, fenofaleină, acetonă ii) a produșilor pe baza de clor, în special clorocarbonați și clorofluorocarbonați și iii) a compușilor aromatici, ce au în compoziția lor inelul benzenic.

Biogazul este obținut în urma descompunerii materiei organice în lipsa oxigenului și este format în principal din metan  $\text{CH}_4$  și dioxid de carbon, dar și din mici procente de hidrogen sulfurat  $\text{H}_2\text{S}$ , vaporii de apă și uneori compuși din gruparea siloxan  $\text{Si-O-Si}$  [2]. Prin combustia sau oxidarea compușilor săi cu oxigenul se eliberează o cantitate mare de energie fapt ce permite biogazului să poată fi folosit ca o sursă alternativă de energie. Producerea și stocarea de biogaz are și influențe daunătoare asupra mediului. Biogazul este daunător pentru mediu datorită compușilor organici volatili din compoziția sa ce participă la formarea smogului fotochimic. După cum s-a precizat și mai sus, gazele ce intră în compoziția biogazului nu sunt monitorizate de către rețeaua națională de monitorizare a calității aerului deoarece acestea nu fac parte din cadrul gazelor de imisie.

În cadrul tezei ne-am focalizat pe investigarea plasmii de microunde în distrugerea diferiților poluanți ca: dioxidul de carbon [3-6], monoxidul de carbon și monoxidul de azot [7-16]. Dacă despre proveniența și toxicitatea monoxidului de azot am vorbit în subcapitolul de mai sus, despre dioxidul de carbon se pot scrie nenumărate lucruri privind modul în care poate fi produs dar și neutralizat, cât și despre eforturile care sunt depuse în vederea micșorării concentrației acestuia în mediu. Dioxidul de carbon este un gaz de emisie, fiind evacuat pe coș în urma unor arderi incomplete, și astfel el face obiectul altor sisteme de urmărire și monitorizare. Dioxidul de carbon este principalul gaz care provoacă efectul de seră, iar concentrația lui a crescut vertiginos în ultimii ani.

Prin depoluare se înțelege acțiunea de a reduce sau înlătura poluanții ori sursele care îi provoacă, respectiv de a purifica mediul. În prezent se cunosc

numeroase metode și tehnici de depoluare ce sunt folosite în industrie sau în cercetare: oxidare fotocatalitică [17-19], oxidare UV [20], separare prin membrană, absorbție în carbon [18] și condensare. În ultima vreme o nouă metodă a început să fie din ce în ce mai folosită în depoluare. Această metodă constă în folosirea plasmăi unei descărcări în procesele de disociere a poluanților gazoși. Pentru aceasta se folosește fie o plasmă de temperatură joasă, în care poluanții sunt disociați în radicali și apoi transformați în plasma descărcării în compuși mai puțin toxici decât cei incidenti, fie o plasmă de temperatură ridicată în care poluanții sunt disociați complet, rezultând uneori doar elementele ce îi compun.

Din cadrul descărcărilor cu plasmă de temperatura joasă, folosite în depoluare, putem aminti: descărcarea cu barieră dielectrică (DBD) [21], descărcarea Corona sau plasma de microunde [22]. Combinarea plasmăi de temperatură joasă cu un catalizator este o nouă modalitate de creștere a eficienței energetice și optimizare a distribuției produșilor secundari. Plasma și catalizatorul sunt combinate în multe sisteme, iar rolul plasmăi într-un astfel de sistem este dublu: ajută la producerea de ozon și reduce parțial reactantul. În astfel de sisteme sunt introduși și agenți reducători ( $\text{NH}_3$  și hidrocarburi) la intrarea suportului de catalizator, fapt ce ajută reactantul să se transforme în compus netoxic sau mai puțin toxic decât cel inițial.

Plasma de temperatură înaltă este folosită în depoluare la scară mare nu numai în cazul poluanților gazoși cât și a celor lichizi și solizi, iar din cadrul metodelor care folosesc acest tip de plasmă putem enumera gazeificarea în plasmă, piroliza în plasmă [38] și arcul electric. Prin gazeificare în plasmă se înțelege oxidarea incompletă a compușilor organici din poluanți și producerea de gaze (Syn-gas) ce pot fi folosite ca surse alternative de energie. Prin piroliza în plasmă se înțelege disocierea completă (distrugere) a compușilor organici însă procesul de oxidare nu este prezent. Ca și avantaj al acestor metode, ce folosesc plasma de temperatură înaltă, putem include faptul ca au o temperatură și o densitate de energie mare fapt ce le permite să aibă rate mari de transfer de căldură și reactanți cât și șansa să se ajungă efectiv până la temperatura de topire a materialului în cauză. Un alt avantaj este acela că se folosește energia electrică ca și sursă de energie fapt ce permite un control mult mai bun asupra mediului de procesare cât și a proceselor chimice ce au loc, lucru care poate să conducă la obținerea de produși de reacție ce pot fi valorificați ulterior [39-40]. Aceste avantaje dacă sunt adăugate și la acela că ocupă un spațiu mic de instalare, rezultă faptul ca aceste metode pot fi incluse într-un lanț de producție. Metodele au bineînțeles și dezavantaje, printre ele enumerându-se consumul mare de energie electrică cât și siguranța scăzută în exploatarea lor [38].



## **Cap.II. Metode și tehnici de diagnoză a plasmei de temperatură joasă utilizată în procese de depoluare**

Plasma descărcărilor de microunde (PDM) este o plasmă de temperatură joasă în care se formează electronii energetici ce au o temperatură mai mare decât cea a gazului. Deoarece acești electroni au posibilitatea de a excita și ioniza atomi cât și de a disocia moleculele de gaz prin ciocniri inelastice PDM-urile sunt folosite în diferite aplicații: depuneri de straturi subțiri [75-77], ca și metodă de distrugere a unor poluanți gazoși [78] sau ca surse de radicali sau ioni ai unor molecule sau atomi [79-81].

Electronii joacă un rol esențial în bilanțul proceselor elementare, în ceea ce se definește ca plasmă de temperatură joasă, respectiv plasmă cu grad mic sau mediu de ionizare [32]. Ciocnirile electron-atom, respectiv electron-moleculă sunt responsabile de producerea ionilor, a stărilor excitate ale acestora, a disocierilor și a altor procese care fac ca plasma să fie un mediu deosebit de activ ce poate conduce la transformarea substanțelor, la neutralizarea noxelor sau la sinteza de substanțe cu proprietăți noi. Procesele elementare menționate anterior depind, prin energia potențială de interacțiune a acestora, atât de natura particulelor care se ciocnesc cât și de tipul ciocnirii: de ionizare, de disociere, de excitație sau recombinare. Generarea de stări excitate electronice, de vibrație și rotație a moleculelor, a radicalilor liberi și ionilor acestora este, de fapt, rezultatul ciocnirii electronilor energetici cu particule grele. Aceste procese sunt descrise de reacții ce pot avea o probabilitate de realizare mai mică sau mai mare funcție de mărimea secțiunii eficace de ciocnire și de FDE a electronilor. Aceste probabilități sunt exprimate cantitativ prin constantele de reacție. Constantele de viteză exprimă probabilitatea ca  $\text{CO}_2$  să disocieze în  $\text{CO}$  și  $\text{O}$  sau ca produșii de reacție să se recombine și să formeze din nou dioxidul de carbon. Cel mai simplu model care se folosește în descrierea vitezei de variație a concentrațiilor diferitelor specii de particule într-un astfel de sistem este așa numitul model cinetic, în care sunt utilizate ecuațiile de viteză [35]. Modelul se aplică unui sistem omogen și izotrop în care procesele de margine sunt neglijate. În acest caz viteza de variație a concentrației  $n$  a unei specii de particule din sistem se poate exprima prin ecuația:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \Gamma_{\text{prod}} - \Gamma_{\text{dis}} \quad (1)$$

în care  $\Gamma_{\text{prod}}$  și respectiv  $\Gamma_{\text{dis}}$  sunt termeni care exprimă "generarea" respectiv "distrugerea" acelor particule în unitatea de timp. Se observă că, în volumul de plasmă, reacțiile cele mai probabile sunt cele de disociere a dioxidului de carbon și de recombinare a oxigenului atomic, care, fiind foarte reactiv, este transformat în oxigen molecular. Astfel, conform acestor reacții, concentrația de dioxid de carbon va scădea cu un randament destul de ridicat, iar concentrația produșilor de reacție stabili va putea fi analizată prin tehnici specifice în aval de descărcare. În cazul plasmei staționare, în care se pune

condiția de staționaritate dată de  $\frac{\partial n}{\partial t} = 0$ , se obține egalitatea membrilor din

dreapta, iar din această egalitate se poate obține o condiție pentru concentrațiile speciilor implicate în acest bilanț, adică concentrația de dioxid de carbon va fi egală cu suma dintre concentrațiile celor doi produși de reacție: monoxidul de carbon și oxigenul.

Metodele și tehnicile electrice de diagnoză a plasmăi descărcării de microunde au fost introduse pentru a determina temperatura și densitatea electronilor din plasmă. Pentru a determina acești parametri, metoda sondei simple necesită introducerea în plasmă a unui electrod care, în cele ce urmează va fi numit sonda Langmuir, a cărui suprafață este activă și poate avea mai multe geometrii: cilindrică, plană sau sferică. Acest electrod, cu rol de sondă, este polarizat la potențiale diferite de cel al plasmăi, iar analiza fluxurilor de particule încărcate electric captate de sondă, care determină intensități ale curenților electronici, respectiv ionici, prin circuitul electric de polarizare a sondei poate furniza informații cantitative asupra parametrilor plasmăi.

Utilizând un sistem de trei sonde identice plasate într-o zonă de plasmă omogenă și izotropă se pot măsura parametrii plasmăi prin așa numita metoda sondei triple [42]. Aceasta metodă asigură afișarea directă a parametrilor plasmăi având, în general, un timp de răspuns foarte mic. Modelul teoretic al sondei triple a fost propus de Sekiguchi [43] și pornește de la un sistem care constă în introducerea în plasmă a unui ansamblu de 3 sonde,  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$ , identice, cu o distanță foarte mică între ele, de ordinul milimetrilor. În studiile efectuate a fost folosită varianta simplificată a modelului sondei triple în care se folosește doar o singură sursă de tensiune pentru polarizarea negativă a sondei  $P_3$  în raport cu sonda  $P_1$  considerată ca sondă de referință, iar sonda  $P_2$  rămâne flotantă. În condițiile în care sursa de tensiune  $U_3$  asigură o polarizare suficientă pentru ca intensitatea  $I$  a curentului din circuitul format de sondele  $P_1P_3$  să corespundă saturației ionice, un voltmetru conectat între sonda  $P_2$  și sonda de referință  $P_1$  permite măsurarea valorii  $U_2$  cu care potențialul sondei  $P_1$  crește în raport cu potențialul flotant al sondei  $P_2$  [42].

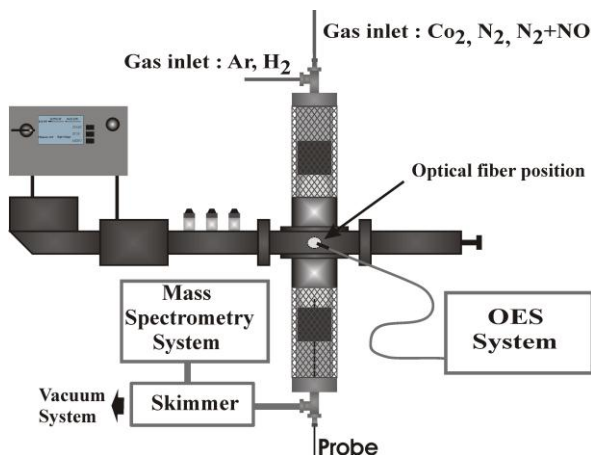
În cadrul metodelor și tehnicilor spectrale de diagnoză a plasmăi descărcării de microunde pot fi folosite spectrele de emisie sau spectrele de absorbție. Spectrele de emisie pot fi folosite pentru determinarea speciilor de particule prezente în plasma descărcării de microunde cât și la determinarea temperaturii electronilor plasmăi din măsurători ale intensităților relative ale liniilor spectrale. Din spectrul de absorbție a radiației diodei laser se poate determina temperatura și concentrația unor atomi din plasma descărcării de microunde.

Spectrometria de masă este folosită pentru investigarea produșilor stabili ce rezulta din plasma descărcării de microunde. Metoda poate fi folosită într-o plajă largă de presiune, spectrometrul de masă folosit în experimentele efectuate fiind un aparat de ultimă generație care a permis efectuarea de măsurători specifice pentru eșantioane de substanță prelevate din sisteme aflate

la presiune atmosferică sau, care printr-o cuplare directă, a permis și analiza eșantioanelor provenind de la o incintă unde presiunea poate varia până la  $10^{-6}$  –  $10^{-7}$  Torr. Pentru aflarea presiunii parțiale a fiecărui gaz introdus sau produs în descărcare se impune trasarea unor curbe de calibrare care să permită aflarea presiunilor parțiale ale fiecărui compus sau element introdus în descărcare, în funcție de numărul de counts înregistrat în spectrul de masă.

### ***Cap.III. Diagnoza electrică și optică a plasmei de microunde la presiune joasă și înaltă utilizată în neutralizarea dioxidului de carbon. Rezultate experimentale***

Dispozitivul experimental folosit în caracterizarea plasmei de microunde este prezentat în figura 1.



*Fig.1. Schema dispozitivului experimental*

Pentru măsurarea parametrilor plasmei de microunde au fost folosite sondele electrice, iar pentru măsurarea concentrației produselor finale rezultate din acțiunea plasmei asupra amestecurilor de gaze utilizate a fost folosit un spectrometru de masă.

Ca sonde electrice au fost folosite: i) o sondă cilindrică și ii) respectiv o sondă triplă. Pentru construcția sondei cilindrice Langmuir a fost folosit un fir din wolfram cu diametru de 0.5 mm. Firul a fost introdus într-un tub de protecție ceramică, sonda constând dintr-o porțiune cu o lungime de 3 mm care iese din învelișul ceramic și poate fi expus plasmei. Pentru construcția sondei triple au fost folosite 3 sonde cilindrice identice, cu același diametru și aceeași lungime, așezate paralel una cu alta, fiind plasate în vârful unui triunghi

echilateral cu latura de 2 mm, aceasta fiind distanța dintre fiecare dintre cele trei sonde ale sistemului de măsură.

Sonda simplă a fost introdusă în plasmă pe direcția axei tubului de descărcare la o distanță de 6 cm de mijlocul aplicatorului. Pentru trasarea caracteristicii volt-amperice  $I(V)$  a sondei cilindrice, în tubul de descărcare au fost introduși doi electrozi de referință așezați simetric de fiecare parte a aplicatorului în exteriorul acestuia. Electrozii de referință au fost confecționați din tablă de inox și au o formă cilindrică, fiecare cu un diametru de 4.5 cm și o lungime de 5 cm. Electrozii de referință au fost fie conectați la masa generală a sistemului de măsură, fie au fost menținuți la potențial flotant, în alte măsurători. Caracteristica de sondă a fost obținută prin varierea unei tensiuni externe, aplicată între sondă și electrozii de referință, și culegerea unui curent de sondă proporțional cu căderea de potențial a unui rezistor  $R=33\ \Omega$  conectat în serie pe circuitul de măsură. Caracteristica de sondă a fost achiziționată cu un osciloscop Tektronix TDS5034B și apoi netezită și procesată folosind un software de analiză standard de date pentru a putea determina temperatura și densitatea electronilor.

În cazul utilizării sondei triple, sistemul de sonde a fost introdus tot după direcția axei tubului de descărcare, iar parametrii plasmii au putut fi urmăriți în timp real folosind numai o sursă continuă de polarizare a două sonde și măsurând intensitatea curentului din acel circuit, respectiv valoarea potențialului celei de-a treia sonde față de sonda conectată la borna pozitivă a sursei de tensiune menționată anterior.

Pentru a analiza disocierea gazului  $CO_2$  într-o descărcare de microunde, în aval de descărcare a fost atașat un spectrometru de masa Hiden Analytical HPR60 cu filtru quadrapolar, folosit în modul RGA. Spectrometrul de masă investighează compușii chimici stabili ce rezultă din descărcare folosind un skimmer de  $30\ \mu\text{m}$  diametru.

Pentru a avea un control și pentru a micșora cât mai mult radiația electromagnetică ce este disipată în afara instalației, întreg tubul de cuarț a fost ecranat cu o plasă de sârmă. Această operațiune ajută la protejarea personalului de laborator împotriva câmpului electromagnetic incident disipat de către generatorul de microunde. Din măsurătorile efectuate cu aparatul NARDA 300 pentru densitatea de putere înregistrată la 10 cm față de aplicator, în regiunea Fraunhofer, cât și la 55 cm față de instalație, în regiunea Fresnel, rezultatele obținute sunt cu aproape două ordine de mărime mai mici decât limita maximă de expunere a personalului din laborator.

Una dintre metodele de diagnoză a plasmii de microunde, folosită în cadrul studiilor întreprinse în cadrul tezei, a fost spectrometria optică de emisie. Spectrometria optică de emisie a fost realizată cu un spectrofotometru de înaltă rezoluție TRIAX 550 dotat cu un detector ICCD și o fibră optică (0.4 mm). Fibră optică a colectat radiația plasmii din zona centrală a coloanei de plasmă printr-un orificiu realizat în zona aplicatorului [54]. În spectrul radiației emise

de plasma descărcării produse numai în  $\text{CO}_2$ , așa cum se vede în figura 2, sunt arătate clar componentele principale ale plasmei. Acestea sunt: i) oxigenul atomic reprezentat prin liniile spectrale atomice la 777 nm și 844 nm, ii) monoxidul de carbon cu mai multe benzi spectrale  $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$  prezente în doua domenii specifice de lungimi de unda 290-325 nm și 400-650 nm și iii) respectiv  $\text{CO}_2$  reprezentat prin spectrul continuu datorat superpoziției a numeroase benzi spectrale din domeniul 400-750 nm [65].

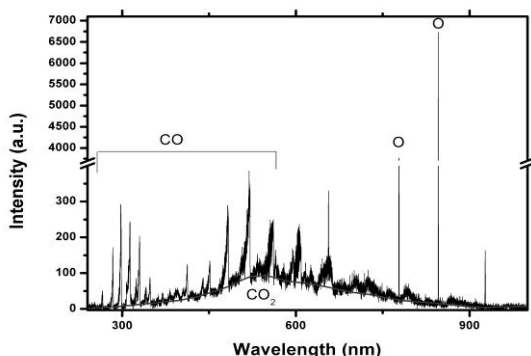
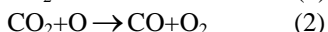


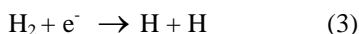
Fig.2. Spectrul de emisie a unei descărcări de microunde în  $\text{CO}_2$

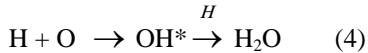
Dacă presiunea inițială, pentru toate debitele de gaz folosite în lucrările experimentale, a fost de 2,1 Torr, în timpul disocierei gazelor moleculare presiunea amestecului de gaze rezultate în tubul de descărcare a crescut fiind cuprinse în domeniul 2.7-3.44 Torr. Această creștere este rezultatul disocierei și formării a noi gaze ca monoxidul de carbon CO și oxigenul molecular  $\text{O}_2$ , după reacțiile următoare :



Altfel explicat, se observă ca dacă se aduna cele două reacții, din doi moli de gaz se obțin trei moli de gaz, lucru care duce automat la creșterea presiunii. Aceste noi componente rezultate din disocierea  $\text{CO}_2$  sunt clar evidențiate în spectrul de emisie al radiației plasmei de microunde prezentat în figura 2.

În seria experimentelor în care descărcarea de microunde a fost realizată în amestec de bioxid de carbon și hidrogen s-a constatat că, la reacțiile specifice descărcării în bioxid de carbon, descrise anterior, se adugă trei reacții noi: i) disocierea moleculei de hidrogen și formarea hidrogenului atomic, ii) recombinarea atomilor de oxigen și hidrogen și formarea radicalului hidroxil și respectiv iii) recombinarea radicalului de hidroxil cu atomul de hidrogen astfel:





În cazul punctelor obținute pentru logaritmul intensității liniilor spectrale ale hidrogenului în funcție de energiile stărilor excitate corespunzătoare, se observa ca fitarea cu o dreaptă a acestora ne dă informația ca distribuția atomilor pe nivelele energetice excitate este Boltzmann, fapt care conduce la ipoteza ca plasma se afla la echilibru termodinamic local.

Din raportul intensităților liniilor spectrale ale liniilor spectrale de argon, conform cu modelul arătat în capitolul precedent, pentru o variație a debitelor de CO<sub>2</sub> între 25 și 100 ml/min și o presiune a tubului de descărcare ce a variat între 1-5 Torr, temperatura electronilor determinată cu această metodă are o valoare de 0.13 eV. Ținând cont că, pentru o presiune de 0.6 Torr, temperatura electronilor determinată cu sonda triplă este de aproximativ 6 eV, valoarea obținută din raportul intensității liniilor spectrale ridică mai multe semne de întrebare. O prima întrebare ar fi faptul dacă această metodă este fezabilă pentru astfel de amestecuri de gaze. O a doua întrebare ar fi dacă această temperatură obținută este de fapt o temperatură de vibrație, datorită unui echilibru ce se poate forma între populația de electroni și procesele de excitare vibrație – rotație a moleculelor de gaz.

Cu ajutorul spectrometriei optice de absorbție s-a determinat atât temperatura atomilor de oxigen metastabili cât și densitatea acestora în raport cu creșterea debitului de dioxid de carbon și implicit a presiunii corespunzătoare. Radiația diodei laser a fost fixată pentru o lungime de undă de 777,194 nm, corespunzătoare tranziției  $3^5\text{S}_2 \rightarrow 3^5\text{P}_3$ .

Puterea radiației de microunde a fost variată în domeniul 300W și 600W iar presiunea gazului de lucru CO<sub>2</sub> a variat între 0.55 Torr – 2.1 Torr. Temperatura determinată pentru atomii metastabili de oxigen a fost de 420 K. În multe cazuri, unul fiind acela în care se admite ideea ca plasma este la echilibru termodinamic local, aceasta temperatură se poate aproxima ca fiind temperatura gazului [68]. Creșterile monotone a densității de atomi de oxigen metastabili, din figura 4, o dată cu creșterea puterii radiației de microunde transferată de la generator către plasmă se pot explica prin faptul că odată cu creșterea puterii radiației de microunde crește și densitatea plasmei fapt ce conduce la creșterea numărului de procese elementare ce duc la disocierea dioxidului de carbon [67]. Cu cât se disociază mai mult dioxid de carbon cu atât se formează mai mult oxigen atomic și bineînțeles și densitatea de atomi de oxigen metastabil crește. În figura 4 se mai observă că odată cu creșterea debitului de dioxid de carbon cât și a presiunii corespunzătoare, ce crește de la 0.55 Torr la 2.1 Torr, densitatea de atomi metastabili scade cu aproape un ordin de mărime: de la  $10^{16} \text{ m}^{-3}$  la  $10^{15} \text{ m}^{-3}$ . Acest lucru poate fi explicat prin creșterea probabilității de recombinare a dioxidului de carbon odată cu creșterea presiunii fapt ce duce la o scădere a densității de atomi metastabili [68].

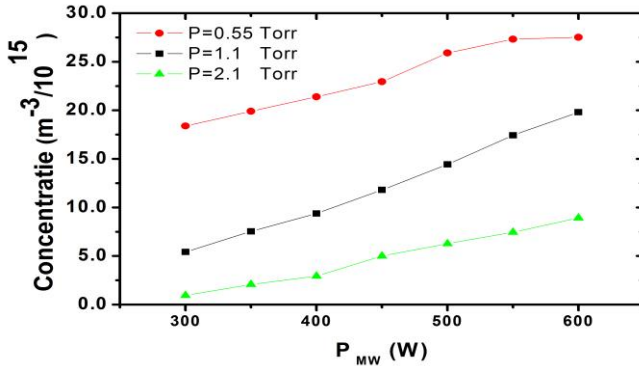


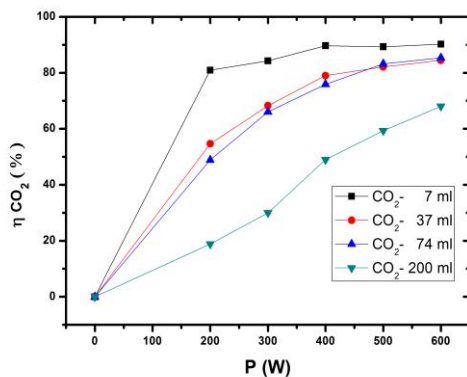
Fig.4. Variația concentrațiilor atomilor metastabili de oxigen în raport cu puterea radiației de microunde și presiunea gazului de lucru

În cele ce urmează sunt prezentate principalele rezultate obținute cu ajutorul spectrometriei de masă. Au fost efectuate două categorii de experimente. O primă categorie este aceea în care plasma a fost produsă în dioxid de carbon și, în aceasta, în anumite experimente, au fost introduse în procente variabile argon sau hidrogen. În cea de-a doua categorie de măsurători plasma a fost produsă într-un gaz buffer, în cazul de față argon, în care au fost introduse procente relativ mici de compuși moleculari de  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $NO$  și amestecuri ale acestora. Disocierea dioxidului de carbon a fost urmărită pe două direcții: o primă direcție este aceea când dioxidul de carbon a fost introdus în descărcare cu și fara  $H_2$ , și s-a urmărit cum prezența hidrogenului afectează disocierea dioxidului de carbon. Debitul celor două gaze au variat între 7.4 ml/min – 200 ml/min, în raport 1:1, pentru o presiune a tubului de descărcare ce a variat între  $3 \times 10^{-1}$  Torr și 16 Torr și o putere a radiației de microunde ce a variat între 200W și 600W. Cea de-a doua direcție a fost aceea în care presiunea gazului din tubul de descărcare a fost fixată la 2,1 Torr și s-a urmărit disocierea dioxidului de carbon modificând timpul de rezidență a dioxidului de carbon în zona aplicatorului. Debitul de  $CO_2$  au variat între 25 ml/min și 150 ml/min, iar puterea radiației de microunde a variat între 200W și 600W.

Randamentul de disociere  $\eta$  a dioxidului de carbon în plasma descărcării de microunde este exprimat în procente și a fost calculat, conform relației de mai jos, folosind numerele de counts  $C_i$  și  $C_f$  măsurate de spectrometrul de masă înainte și după aprinderea plamei la diferite puteri. Tot în relația de mai jos se pot observa și randamentele de formare a  $CO$  și  $O_2$ , în care pe lângă  $C_i$  deja definit sunt folosite mărimile  $C_{CO}$  și  $C_{O_2}$  care reprezintă numărul de counts de  $CO$  și  $O_2$  înregistrate de spectrometrul de masă la disocierea  $CO_2$ :

$$\eta = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100, \quad R_{co} = \frac{C_{CO}}{C_i} \quad \text{și} \quad R_{O_2} = \frac{C_{O_2}}{C_i}$$

Rezultatele experimentale obținute sunt prezentate în figura 5. Pentru prima parte a experimentului se observă că disocierea dioxidului de carbon scade de la 90%, pentru un debit de 7.4 ml/min și o putere de 600W, până la 68% pentru un debit de CO<sub>2</sub> de 200 ml/min și o putere de 600W, respectiv sub 20% la același debit dar o putere de microunde de 200W.



*Fig.5. Randamentul de disociere a CO<sub>2</sub> într-o plasmă de microunde în care au fost variate puterea radiației de microunde și debitul de CO<sub>2</sub> introdus*

Pentru debite relativ mari ale dioxidului de carbon, disocierea acestuia are tendința de creștere o dată cu creșterea puterii de microunde, dar la debite mici sistemul este saturat încă de la puteri de 200W ale descărcării de microunde. Randamentele de formare a monoxidului de carbon și a oxigenului molecular cresc foarte mult o dată cu creșterea debitelor de CO<sub>2</sub>. Rezultatele obținute completează foarte bine datele prezentate în figura 4 în sensul că, există o foarte bună corespondență între cantitățile de dioxid de carbon disociați și cantitățile de monoxid de carbon și respectiv de oxigen formate care confirmă mecanismul și reacțiile chimice care au loc în plasma de microunde (reacțiile 1 și 2).

Într-o altă serie de măsurători, o dată cu dioxidul de carbon, în plasma descărcării de microunde a fost introdus, în procente controlate, hidrogen. Pentru a avea un ciclu complet de distrugere a dioxidului de carbon s-a dorit ca monoxidul de carbon rezultat în urma disocierei să fie introdus, la temperaturi înalte, în atmosferă bogată în hidrogen și să formeze Singas. Deoarece formarea acestui Singas necesită amenajări speciale în laboratorul nostru, ne-am limitat doar la a observa cum se modifică randamentele de disociere ale dioxidului de carbon atunci când în plasma descărcării de microunde este introdus



hidrogenul. La introducerea hidrogenului în plasma descărcării de microunde produsă într-un flux constant și o presiune parțială constantă ale dioxidului de carbon, randamentul de disociere a acestuia, așa cum se observă în figura 6, scade de la 78% calculat în absența hidrogenului la 53%.

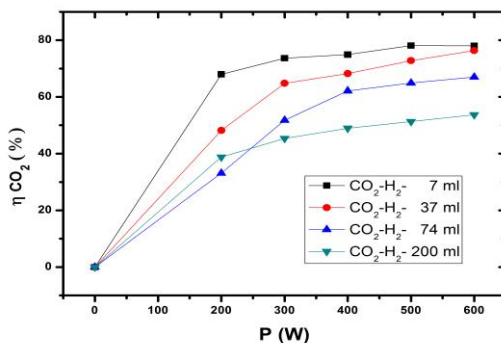


Fig.6. Randamentul de disociere a  $CO_2$  într-o plasmă de microunde în care au fost variate puterea radiației de microunde și debitele de  $CO_2$  și  $H_2$  introduse

În acest caz a fost introdus un flux constant de hidrogen egal cu cel al dioxidului de carbon. Totodată se constată că și randamentul de formare a monoxidului de carbon scade o dată cu creșterea debitului de amestec  $CO_2$  și  $H_2$ , în timp ce generarea oxigenului molecular tinde către 0. Acest lucru se explică prin faptul că, prezența hidrogenului în sistem duce la formarea apei conform reacțiilor (3) și (4).

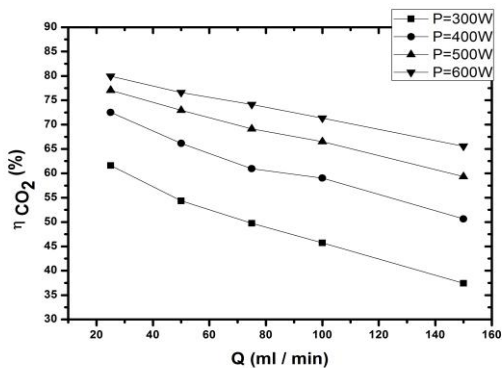


Fig.7. Randamentul de disociere a  $CO_2$  într-o plasmă de microunde în care a fost variată puterea radiației de microunde și debitul de  $CO_2$  introdus pentru o presiune fixă de 2.1 Torr

În ceea ce privește a doua parte a experimentului, atunci când presiunea a fost fixată la 2,1 Torr și s-a modificat timpul de rezidență al gazului în zona aplicator, se observă în figura 7, că randamentul de disociere a dioxidului de carbon este mai mare de 50% dacă puterea este mai mare de 300W și debitul de CO<sub>2</sub> este mai mare de 75 ml/min. Rezultatele arată clar că pentru un timp de rezidență mare al poluantului în zona aplicator, disocierea este mare, de peste 50%, și aceasta crește o dată cu creșterea puterii radiației de microunde. Randamentele de formare a CO și O<sub>2</sub> cresc și ele cu cât este mai mare timpul de rezidență a dioxidului de carbon în aplicator. Creșterea debitului de gaz determină o scădere a timpul de rezidență a dioxidului de carbon în zona aplicatorului și a descărcării de microunde. Acest lucru determină implicit o micșorare a numărului de molecule de CO<sub>2</sub> disociate cât și cele de CO și O<sub>2</sub> formate, explicând astfel scăderea eficienței de disociere.

Pentru a investiga disocierea dioxidul de carbon la presiunea atmosferică, în locul aplicatorului și a tubului de quartz a fost amplasat un dispozitiv special construit pentru a genera o torță în câmp de microunde [69-72]. Dacă la presiune scăzută în plasma descărcării erau vizibili monoxidul de carbon și oxigenul atomic deoarece dioxidul de carbon era disociat în acești doi compuși, la presiune atmosferică monoxidul de carbon dispare din spectrele de emisie. În plasma descărcării, la presiune atmosferică, se observă oxigenul atomic iar în loc de monoxid de carbon apare carbonul atomic fiind vizibile liniile spectrale ale carbonului atomic de la 248 nm cât și cele ale oxigenului atomic de la 777 nm și 844 nm.

Randamentul de disociere ale dioxidului de carbon în funcție de puterea radiației de microunde injectată în descărcare este foarte mic față de cel de la presiune scăzută. Acest randament nu se modifică nici cu creșterea debitului de dioxid de carbon introdus în descărcare. După cum s-a văzut din experimentele de spectrometrie de masă de la presiuni scăzute, odată cu creșterea presiunii scade și randamentul de disociere așa că, după cum era de așteptat, la presiune atmosferică, acesta este foarte mic, de sub 10%.

#### ***Cap.IV. Diagnoza electrică și optică a plasmei de microunde utilizată în neutralizarea monoxidului de azot. Rezultate experimentale***

Rezultatele obținute și care vor fi prezentate în acest capitol se referă la determinarea parametrilor plasmei cu o sondă cilindrică Langmuir și respectiv o sondă triplă. Experimentele au fost efectuate într-o plasmă de microunde de argon în care au fost introduse anumite concentrații de azot sau amestec de monoxid de azot (NO) și azot (N<sub>2</sub>). Utilizarea celor două tipuri de sonde a fost motivată în primul rând de nevoia evidențierii avantajelor dar și a elementelor sensibile în utilizarea sondei triple față de sonda simplă Langmuir.

Plasma a fost produsă în gaze la presiunea de 0,5 Torr iar puterea radiației de microunde a fost variată de la 100W la 500W. Așa cum a fost deja precizat, ambele tipuri de sonde au fost montate axial în tubul de descărcare și au fost folosite în principal pentru determinarea temperaturii și densității electronilor din plasmă. După cum am menționat și în descrierea dispozitivului experimental, pentru a folosi sonda Langmuir în plasma descărcării de microunde, care este o descărcare fără electrozi, avem nevoie să introducem un electrod de referință în incinta descărcării. Introducerea în plasmă a unui astfel de electrod poate determina un reglaj destul de anevoios între puterea radiației de microunde cedată plasmei și cea reflectată, creând astfel o problemă în diagnosticarea plasmei cu ajutorul sondei Langmuir.

Într-un prim experiment, temperatura și densitatea electronilor au fost măsurate cu ajutorul sondei simple într-o plasmă de argon. În reprezentările semi-logaritmice ale caracteristicilor de sondă sunt evidențiate două grupe de electroni. Pentru prima grupă, cea a electronilor majoritari din plasmă dar slab energetici sau „lenți”, cu ajutorul sondei simple s-a determinat o temperatură a electronilor între 1 eV și 3 eV și o densitate de ordinul  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . Pentru a doua grupă de electroni, cea a electronilor energetici ce constituie o mică fracție din populația totală a electronilor, temperatura determinată cu sonda simplă este aproape dublă, între 4 eV și 8 eV, dar densitatea este mai mică cu aproape două ordine de mărime decât a electronilor din prima grupă [42]. Deoarece s-a dorit o comparație între datele furnizate de către cele două sonde, sonda triplă a fost și ea introdusă în descărcare pentru a măsura parametrii plasmei în condiții similare.

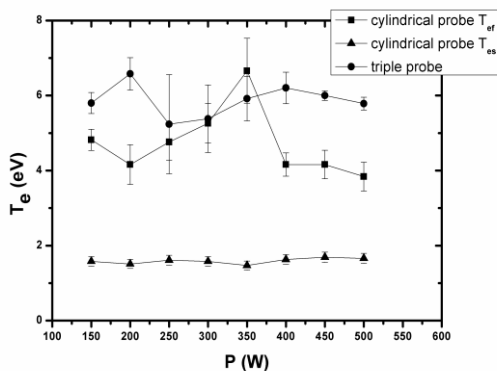


Fig.8. Temperaturile electronilor măsurate cu sonda simplă și sonda triplă într-o plasmă de microunde în Ar [42].

În figura 8 se pot observa temperaturile celor două grupe de electroni determinate cu sonda simplă dar și temperatura înregistrată cu sonda triplă.

Când plasma conține un singur grup de electroni, ambele sonde oferă valori comparabile ale parametrilor plasmă, dar când plasma conține două grupe de electroni, sonda triplă afișează temperatura unui singur grup care depinde de raportul densităților celor două grupe prezente [42].

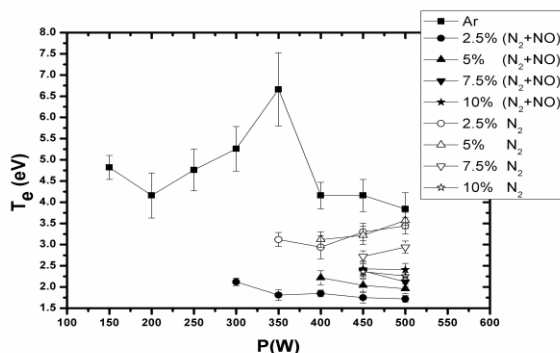


Fig.9. Variația cu puterea a temperaturii electronilor determinată cu sonda simplă într-o plasmă de Ar în care s-au introdus diferite concentrații de  $N_2$  sau  $N_2+NO$  [42].

Dacă în plasma de argon este introdus un gaz molecular, volumul plasmă se micșorează [85] făcând conexiunea cu electrodul de referință slabă, iar trasarea caracteristicilor de sondă se poate realiza doar la puteri mari ale radiației de microunde, deși sonda mai este imersată în plasmă.

După cum se observă din figura 9, unde este evidențiată evoluția temperaturii electronilor măsurată cu sonda simplă în funcție de putere și pentru diferite procente de azot  $N_2$  sau monoxid de azot dizolvat în azot  $N_2+NO$  introduse în descărcare, temperatura electronilor scade când azotul este introdus în descărcare dar crește când și monoxidul de azot este introdus. Temperatura electronilor scade datorită ionizării azotului și a scăderii energiei electronilor datorită fenomenelor de excitare, ionizare și disociere [42]. Procesul de creștere a temperaturii când în plasmă este prezent monoxidul de azot poate fi pus pe seama prezenței oxigenului din plasmă [42] ce rezultă din disociere și care duce la formarea de ioni negativi, ce pot să scadă populația de electroni „lenți” și să rămână foarte mulți electroni cu energie mare, sau la disocierea de ioni negativi care eliberează energia de afinitate electronică [87].

În figura 10 este prezentată evoluția temperaturii electronilor determinată cu sonda triplă când în plasma de Ar s-au introdus diferite concentrații de  $N_2$  sau  $N_2+NO$ , condițiile fiind aceleași cu cele de la măsurătorile cu sonda simplă. În acest grafic se poate observa că temperatura electronilor măsurată cu sonda triplă este în același domeniu cu cea măsurată cu sonda simplă, dar evoluția ei cu creșterea procentului de gaz molecular introdus în descărcare este diferită.

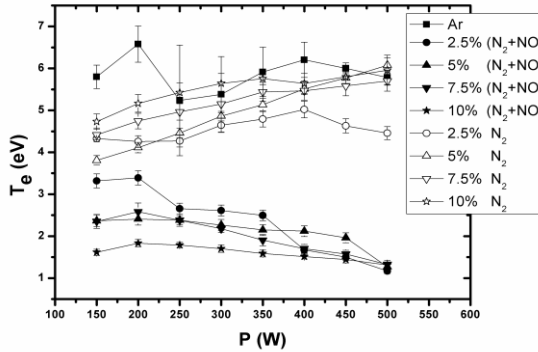


Fig.10. Variatia cu puterea a temperaturii electronilor determinată cu sonda triplă într-o plasmă de Ar în care s-au introdus diferite concentrații de  $N_2$  sau  $N_2+NO$  [42].

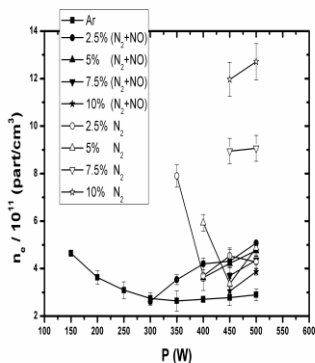
Acest comportament arată o sensibilitate a metodei la procesele elementare complexe create în gazele moleculare ce au o influență puternică în special asupra părții energetice a FDEE, iar temperatura electronilor implicată în această metodă reprezintă energia cinetică tocmai din această parte a FDEE, adică a unei fracții foarte mici din populația electronilor implicată în procesele elementare inelastice [42].

Deși pare ca sonda simplă are un avantaj asupra sondei triple deoarece datele furnizate de către această metodă sunt mult mai concludente decât cele oferite de către sonda triplă, datorită fenomenelor explicate mai sus și care sunt mult mai bine urmărite de către această metodă, metoda sondei simple are ca dezavantaj faptul ca este mult mai sensibilă la circuitul de măsură și necesită mult mai mult timp pentru achiziția de date și prelucrarea lor. Introducerea unui electrod de referință în incinta descărcării induce un reglaj destul de anevoios între puterea radiației de microunde cedată plamei și cea reflectată dar și erori în determinarea temperaturii și densității plamei datorită cuplajului cu acest electrod de referință.

Și la măsurarea densității electronilor apar diferențe între valorile obținute cu cele doua metode. Acestea sunt prezentate în figurile 11a și 11b. Densitatea plamei a fost determinată utilizând fie modelul standard al sondei simple fie a fost calculată cu ajutorul curentului ionic de saturatie prin metoda propusă de Sekiguchi. Metoda propusă de Sekiguchi introduce în calculul densității electronilor masa tuturor ionilor din plasmă, dar în cazul nostru, deoarece sunt necesare analize suplimentare pentru a afla și masa celorlalți ioni, am luat ca primă aproximație prezența unei singure specii de ioni  $Ar^+$ , argonul fiind gazul dominant din plasmă. Diferențele ce apar în măsurarea densității

plasmei cu cele doua metode sunt de mai multe categorii și pot avea mai multe cauze.

a)



b)

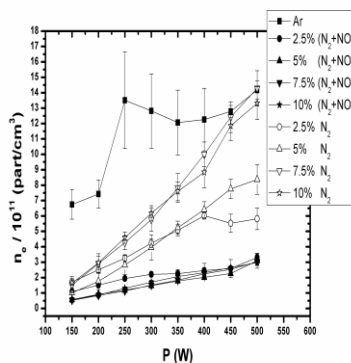


Fig. 11. Variația cu puterea a densității electronilor determinată cu a) sonda simplă și b) sonda triplă, într-o plasmă de Ar în care s-au introdus diferite concentrații de  $N_2$  sau  $N_2+NO$  [42].

O prima diferență în măsurarea densității cu cele două metode este aceea că se observă o densitate a plasmei măsurată cu sonda simplă mai scăzută decât cea măsurată cu sonda triplă. Aceasta se poate explica prin faptul că sonda simplă măsoară densitatea electronilor, în timp ce sonda triplă folosește curentul ionic al sondei pentru a calcula densitatea plasmei [42].

În a doua categorie de diferențe se observă o evoluție contrară a densității plasmei măsurată cu cele două metode la adăugarea de azot sau amestecul de  $N_2/NO$  în descărcarea produsă în argon. Aceste comportări arată clar că introducerea în descărcarea de argon a unor gaze moleculare ce au o energie mică de ionizare duce, după cum am arătat și mai sus, atât la o scădere a temperaturii electronilor cât și la o creștere a densității acestora.

O altă cauză a diferențelor apărute între densitățile măsurate de cele două metode într-o plasmă de microunde aprinsă în argon pur poate fi datorată, după cum a fost pus în evidență și la măsurarea temperaturii electronilor, erorilor induse de cuplajul sondei cu electrozii de referință introduși în descărcare.

Având o determinare a temperaturii electronilor cu ajutorul sondei Langmuir și sondei triple, am determinat temperatura electronilor și din măsurătorile ale intensității relative a liniilor spectrale. Rezultatele obținute sunt în concordanță cu cele obținute cu sonda simplă într-o plasmă de microunde obținută în Ar la o presiune de 0.5 Torr.

## CONCLUZII

În cadrul acestei lucrări ne-am propus studierea și investigarea plasmei unei descărcări de microunde folosită pentru descompunerea unor poluanți gazoși din categoria oxizilor:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ .

Descărcarea de microunde este o descărcare fără electrozi și are ca aplicații atât folosirea ei în microelectronică prin depuneri de straturi subțiri pe diferite suprafețe dar și în producerea de radicali liberi și chiar folosirea ei în depoluare.

Cu ajutorul unui generator de microunde se emite printr-un ghid de undă o undă progresivă ce se reflectă de un piston de scurtcircuit și devine o undă staționară. Cu ajutorul elementelor de acord grosier sau fin se poziționează ventrul undei staționare, adică zona în care câmpul electric este maxim, în zona aplicator a sistemului de microunde. În această zonă este poziționat un tub de cuarț, prin care curge un gaz inert și care poate fi excitat și ionizat formându-se plasma de microunde. Până la o densitate critică, plasma permite trecerea radiației de microunde, iar modul de aprindere al plasmei este cunoscut ca modul „zonă activă localizată”. Odată cu depășirea acestei densități critice, plasma devine opacă pentru radiația de microunde, și începe să expandeze în tubul de cuarț trecând astfel în mod „undă de suprafață”. Pentru aceasta teză am construit două instalații experimentale, dintre care una a fost utilizată pentru producerea plasmei de microunde la presiuni joase și medii în fluxuri controlate de gaze, iar cealaltă a fost folosită pentru producerea torței de microunde la presiune atmosferică.

Pentru a avea un control și pentru a micșora cât mai mult radiația electromagnetică ce este disipată în afara instalației, la ambele instalații tubul de cuarț a fost înfășurat cu o plasă de sârmă. Această operațiune ajută la protejarea personalului de laborator împotriva câmpului electromagnetic incident disipat de către generatorul de microunde. Din măsurătorile efectuate cu aparatul NARDA 300, pentru densitatea de putere înregistrată la 10 cm față de aplicator, în regiunea Fraunhofer, cât și la 55 cm față de instalație, în regiunea Fresnel, rezultatele pe care le-am obținut sunt cu aproape două ordine de mărime mai mici decât limita maximă de expunere a personalului din laborator. Având astfel control asupra instalației și fiind protejați am început experimentele noastre prin a studia și investiga plasma descărcării de microunde folosită în descompunerea dioxidului de carbon.

După cum se știe dioxidul de carbon este un gaz toxic ce are efect nociv asupra mediului înconjurător deoarece este gazul principal ce produce efectul de seră. Cu ajutorul diagnozei electrice și optice s-au studiat procesele elementare ce au loc în volumul de plasmă și conduc la disocierea dioxidului de carbon iar cu ajutorul spectrometriei de masă s-au investigat randamentele de disociere cât și produșii de reacție stabili ce rezultă din volumul de plasmă în urma reacției de disociere. În acest sens, în laboratorul nostru, am realizat sonde

electrice simple și triple cu care am realizat diagnoza electrică a plasmelor de microunde. În ceea ce privește diagnoza optică, am construit instalații pentru măsurători spectrale pentru obținerea spectrelor de emisie, respectiv absorbție. Pentru obținerea spectrelor de absorbție am folosit tehnica absorbției radiației emise de o diodă laser.

Cu ajutorul spectrometriei optice de emisie s-au investigat speciile existente în plasma descărcării și am arătat că pentru presiuni joase și medii dioxidul de carbon disociază în monoxid de carbon și oxigen, fapt confirmat și de spectrometria de masă. La presiunea atmosferică în plasma descărcării se găsesc specii precum carbon atomic și oxigen atomic, semn că dioxidul de carbon se disociază în acești produși dar acest fapt nu a fost confirmat și de alte metode.

Folosind metoda raportului intensităților relative a liniilor spectrale a fost măsurată temperatura electronilor plasmelor de microunde produsă la presiuni joase și medii în ipoteza echilibrului termodinamic local. Temperatura măsurată ar corespunde grupei electronilor majoritari care au o energie cinetică medie mică. La introducerea dioxidului de carbon în plasma de microunde rezultatele obținute nu mai sunt veridice dar fitarea cu o dreaptă a celor patru puncte indică faptul că plasma se află la echilibru termodinamic local iar distribuția atomilor pe nivelele energetice excitate este Boltzmann.

Cu ajutorul spectrometriei optice de absorbție s-a dorit punerea în evidență a oxigenului ce rezultă din disocierea dioxidului de carbon în plasma de microunde. Prin urmare, folosind metoda spectrală de absorbție a radiației unei diode laser, am măsurat temperatura și concentrația atomilor de oxigen din plasma descărcării de microunde produsă în dioxid de carbon. Metoda a pus în evidență o temperatură de 420 K pentru atomii de oxigen metastabil (777.194 nm), care, în anumite condiții, poate fi aproximată cu temperatura gazului. Tot prin spectrometrie optică de absorbție am arătat că densitatea de atomi metastabili de oxigen scade odată cu creșterea presiunii fapt ce indică o scădere a randamentelor de disociere odată cu creșterea presiunii, fapt pus în evidență și de spectrometria de masă.

Cu ajutorul spectrometriei de masă am investigat disocierea dioxidului de carbon în plasma de microunde. Pentru aceasta a fost instalat, pentru prima dată în laboratorul de fizica plasmelor, un spectrometru de masă quadrupolar care permite prelevarea probelor direct din tubul de descărcare, inclusiv la presiuni egale cu presiunea atmosferică.

Prin experimentele efectuate, am realizat un studiu sistematic privind randamentele de disociere a dioxidului de carbon în plasma descărcării de microunde la diferite debite de gaz, presiuni corespunzătoare cât și diferite puteri ale radiației de microunde. Cazul studiat a fost acela pentru care plasma descărcării este aprinsă în dioxid de carbon, dar s-au urmărit și efectele adăugării de  $H_2$  în descărcare asupra acestor randamente. Pentru a avea un ciclu complet de distrugere a dioxidului de carbon s-a dorit ca monoxidul de carbon rezultat în urma disocierii să fie introdus, la temperaturi înalte, într-o atmosferă bogată



în hidrogen și să formeze Singas. Deoarece formarea acestui Singas necesită amenajări speciale în laboratorul nostru, ne-am limitat doar la a observa cum se modifică randamentele de disociere ale dioxidului de carbon atunci când în plasma descărcării de microunde este introdus hidrogenul.

La presiuni definite joase, sub 0,1 Torr și respectiv presiuni medii, în intervalul 0,1 - 10 Torr, plasma de microunde produce disocierea dioxidului de carbon și favorizează formarea în descărcare a unui amestec de dioxid de carbon, monoxid de carbon și oxigen atât în stare atomică cât și moleculară. Din rezultatele experimentale am obținut randamente de disociere ce pot fi de peste 78% când plasma este aprinsă direct în poluant și scad până la 53% când hidrogenul este introdus în flux constant egal cu cel al dioxidului de carbon. Prezența hidrogenului în descărcare micșorează randamentele de disociere ale dioxidului de carbon dar proporția dintre dioxidul de carbon disociat și monoxidul de carbon format rămâne aceeași.

După cum s-a observat singurul care are de suferit în aceste reacții este oxigenul. Introducerea hidrogenului în plasma produsă în dioxid de carbon conduce la scăderea fracției de dioxid de carbon disociat și la formarea, ca produs final, și a apei, fără a se obține o diminuare a fracției de monoxid de carbon rezultat din disocierea primară a dioxidului de carbon.

O a doua direcție în experimentele efectuate cu ajutorul spectrometriei de masă a fost de a investiga randamentele de disociere pentru o presiune constantă, dar modificând timpul de rezidență a gazului în zona aplicator a descărcării. Prin rezultatele obținute am arătat clar că, pentru un timp de rezidență mare a poluantului în zona aplicator, disocierea este mare, de peste 50%, și aceasta crește o dată cu creșterea puterii radiației de microunde.

În rezultatele obținute în urma disocierii dioxidului de carbon într-o plasmă de microunde aprinsă în mod torță la presiune atmosferică am pus în evidență că, chiar dacă în plasma descărcării pe lângă dioxid de carbon nedisociat se formează oxigen atomic și carbon în diferite structuri, fapt pus în evidență prin spectrometria optică de emisie, per ansamblu fracția de dioxid de carbon care se disociază este mai mică de 10 %.

Din dorința de a studia și investiga plasma unei descărcări de microunde în descompunerea unui număr cât mai mare de poluanți gazoși, am introdus în plasma descărcării azot molecular sau o mixtură de monoxid de azot și azot molecular. Monoxidul de azot este monitorizat de către Rețeaua Națională de Monitorizare a Calității Aerului, așa că acesta a fost introdus în descărcare în concentrații relativ egale cu cele găsite în mediul ambiant (ppm). Parametrii plasmei au fost măsurați cu ajutorul sondelor simple și triple ce au fost introduse axial în tubul de descărcare în aceleași condiții de lucru.

Rezultatele pe care le-am obținut cu sonda simplă au permis punerea în evidență a faptului ca electronii plasmei de microunde pot fi aproximați prin prezența a două grupe de electroni termalizați, dar, electrodul de referință, necesar în obținerea caracteristicii de sondă simplă, perturbă puternic plasma așa încât ea poate fi utilizată numai într-un domeniu restrâns de parametri.

Perturbația datorată introducerii sondei triple în descărcarea de microunde este neglijabilă, dar această metodă măsoară doar temperatura electronilor energetici din coada funcției de distribuție a electronilor.

Prin aceste rezultate experimentale am pus în evidență avantajele și dezavantajele diagnozei electrice cu sonde simple și triple într-o plasmă de microunde în care este introdus un gaz molecular. Acestea au arătat că sonda triplă ar trebui folosită ca metodă de investigare rapidă a parametrilor plasmă sau de determinare a ordinului de mărime a acestora doar în condițiile în care funcția de distribuție a electronilor este descrisă de un singur grup de electroni iar plasma conține o singură specie de ioni. În alte condiții folosirea metodei sondei Langmuir este mult mai indicată, deoarece furnizează date mai concludente decât sonda triplă, deși și această metodă are dezavantaje datorită circuitului de măsură, iar în analiza plasmelor complexe din punct de vedere a compoziției ionilor ambele metode ar trebui cuplate și cu alte tehnici de investigare.

## ***Bibliografie selectivă***

- [1] [www.calitateer.ro](http://www.calitateer.ro)
- [2] [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org)
- [3] A.M. Ghorbanzadeh, R. Lotfalipour, S. Rezaei, Carbon dioxide reforming of methane at near room temperature in low energy pulsed plasma, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 293-298
- [4] Steven L. Suib, Stephanie L. Brock, Manuel Marquez, Jian Luo, Hiroshige Matsumoto and Yuji Hayashi, Efficient Catalytic Plasma Activation of CO<sub>2</sub>, NO, and H<sub>2</sub>O, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102, (1998) 9661-9666
- [5] Tatsuhiko Ihara et al, Formation of methanol by microwave-plasma reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O, *Bulletin of Chemical Society of Japan*, 69 (1996) 241-244
- [6] Tatsuhiko Ihara et al, Plasma reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O for the formation of organic compounds, *Bulletin of Chemical Society of Japan*, 67 (1994) 312-314
- [7] Younghoon Yeom, Meijun Li, Aditya Savara, Wolfgang Sachtler, Eric Weitz, An overview of the mechanisms of NO<sub>x</sub> reduction with oxygenates over zeolite and g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Catalysis Today* 136 (2008) 55–63
- [8] Muhammad Arif Malik, Juergen F. Kolb, Yaohong Sun, Karl H. Schoenbach, Comparative study of NO removal in surface-plasma and volume-plasma reactors based on pulsed corona discharges, *Journal of Hazardous Materials* 197 (2011) 220– 228
- [9] Marek A. Wójtowicz, Francis P. Miknis, R.W. Grimes, Wayne W. Smith, Michael A. Serio, Control of nitric oxide, nitrous oxide, and ammonia emissions using microwave plasmas, *Journal of Hazardous Materials* 74 (2000) 81–89
- [10] Junwang Tang, Tao Zhang, Lei Ma, and Ning Li, Direct Decomposition of NO Activated by Microwave Discharge, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42, (2003) 5993-5999
- [11] Z.S. Wei, G.H. Zeng, Z.R. Xie, C.Y. Ma, X.H. Liu, J.L. Sun, L.H. Liu, Microwave catalytic NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> removal using FeCu/zeolite as catalyst, *Fuel*, 90 (2011) 1599–1603
- [12] Junwang Tang, Tao Zhang , Lei Ma, Lin Li, Jinfeng Zhao, Mingyuan Zheng and Liwu Lin, Microwave discharge-assisted NO reduction by CH<sub>4</sub> over Co/HZSM-5 and Ni/HZSM-5 under O<sub>2</sub> excess, *Catalysis Letters* Vol. 73, No. 2-4, (2001)
- [13] J. L. Hueso, A. R. Gonzalez-Elipe, J. Cotrino and A. Caballero, Plasma Chemistry of NO in Complex Gas Mixtures Excited with a Surfatron Launcher, *The Journal of Physical Chemistry A*, 109, (2005) 4930-4938
- [14] M Baeva, H Gier, A Pott, J Uhlenbusch, J Hoschele and J Steinwandel, Pulsed microwave discharge at atmospheric pressure for NO<sub>x</sub> decomposition, *Plasma Sources Science and Technology* 11 (2002) 1–9

- [15] Zhongbiao Wu, Haiqiang Wang, Yue Liu, Boqiong Jiang, Zhongyi Sheng, Study of a photocatalytic oxidation and wet absorption combined process for removal of nitrogen oxides, *Chemical Engineering Journal* 144 (2008) 221–226
- [16] Gui-Bing Zhao, S.V.B. Janardhan Garikipati, Xudong Hu, Morris D. Argyle, Maciej Radosz, The effect of gas pressure on NO conversion energy efficiency in nonthermal nitrogen plasma, *Chemical Engineering Science* 60 (2005) 1927 – 1937
- [17] R.M. Alberici, W.E. Jardim, Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide, *Applied Catalysis B – Environmental* 14 (1997) 55–68
- [18] A.S. Besov, A.V. Vorontsov and V.N. Parmon, Fast adsorptive and photocatalytic purification of air from acetone and dimethyl methylphosphonate by TiO<sub>2</sub> aerosol, *Applied Catalysis B: Environmental*, 89, Issues 3–4, (2009) 602–612
- [19] Jinhan Mo, Yinping Zhang, Qiujuan Xu, Jennifer Joaquin Lamson and Rongyi Zhao, Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review, *Atmospheric Environment* 43, Issue 14, (2009) 2229-2246
- [20] Xiang-Rong Xu, Shen-Xin Li, Xiao-Yan Li, Ji-Dong Gu, Feng Chen, Xiang-Zhong Li and Hua-Bin Li, Degradation of n-butyl benzyl phthalate using TiO<sub>2</sub>/UV, *Journal of Hazardous Materials* 164, Issues 2-3, (2009) 527-532
- [21] U. Kogelschatz, B. Eliasson, W. Egli, From ozone generators to flat television screens: history and future potential of dielectric-barrier discharges, *Pure and Applied Chemistry*, 71 (1999), 1819-1828
- [22] Marilena Radoiu, Shahid Hussain, Microwave plasma removal of sulphur hexafluoride, *Journal of Hazardous Materials*, 15 164 (1) (2009) 39-45
- [32] G.Popa, Lucel Sarghi, Bazele fizicii plasmei, Editura Universitatii ,A.I.Cuza' Iasi, 2000
- [35] Francis F. Chen, Introduction to plasma physics and controlled fusion, Plenum Press, New York (1984)
- [42] S. Dobrea, I. Mihăila, G.Popa, Plasma parameters of argon and argon/molecular gas mixture plasmas produced in microwave discharge, *Materials Science & Engineering B* (2013) 10.1016/j.mseb.2013.04.003
- [43] Sin-Li Chen, T. Sekiguchi, Instantaneous Direct Display System of Plasma Parameters by Means of Triple Probe, *Journal of Physics D: Applied Physics* 36 (1965) 2363-2375
- [65] A. Fowler, A.G. Gaydon, Spectrum of the Afterglow of Carbon Dioxide, *Proceedings Royal Society London A.*, 142 (1933) 362-369
- [67] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>
- [68] S. Dobrea, I. Mihaila and G.Popa, Optical and mass spectrometry diagnosis of a CO<sub>2</sub> microwave plasma discharge, *Proceedings of the 12th International Conference on Plasma Physics and Applications CPPA 2013, Magurele-Bucuresti, 20-25 iunie (2013)*

- [69] Moisan M, Zakrzewski Z and Rostaing J C, Waveguide-based single and multiple nozzle plasma torches: the TIAGO concept, *Plasma Sources Science and Technology* 10 (2001) 387-394
- [70] Al-Shamma'a A I, Wylie S R, Lucas J and Pau C F, Design and construction of a 2.45 GHz waveguide-based microwave plasma jet at atmospheric pressure for material processing, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34 (2001) 2734
- [71] Al-Shamma'a A I, Wylie S R, Lucas J and Stuart R A, Microwave plasma jet for material processing at 2.45 GHz, *Journal of Materials Processing Technology*, 121 (2002) 143-147
- [72] Baeva M, Gier H, Pott A, Uhlenbusch J, Hoschele J and Steinwandel J, Studies on gas purification by a pulsed microwave discharge at 2.46 GHz in mixtures of N<sub>2</sub>/NO/O<sub>2</sub> at atmospheric pressure, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 21 (2001) 225-247
- [85] J.L. Jauberteau, I. Jauberteau, J. Aubreton, Electrostatic probe measurements in an expanding microwave discharge sustained in an Ar-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> gas mixture: Investigation on plasma parameters, *Journal of Physics D: Applied Physics*. 37 (2004) 1241-1247
- [87] V. Stranak, Z. Hubicka, P. Adamek, J. Blazek, M. Tichy, P. Spatenka, R. Hippler, S. Wrehde, Time-resolved probe diagnostics of pulsed dc magnetron discharge during deposition of TiO<sub>x</sub> layers, *Surface and Coating Technology*, 201 (2006) 2512-2519

### ***Lucrări în cadrul tezei***

#### *Lucrări ISI*

1. Remus-Sorin Dobrea, Ilarion Mihailă and Gheorghe Popa, Plasma parameters of argon and argon/molecular gas mixture plasmas produced in microwave discharge, *Materials Science and Engineering B* (2013) DOI:10.1016/j.mseb.2013.04.003
2. S. B. Balmus, D. D. Sandu, P. Gasner, G. N. Pascariu, S. Dobrea, Measurements on electromagnetic scattered fields of some rf / microwave equipments working in the 75-3000 Mhz band, *Romanian Journal of Physics* (submitted)
3. S. Dobrea, I. Mihaila, V. Tiron and G.Popa, Optical and mass spectrometry diagnosis of a CO<sub>2</sub> microwave plasma discharge, *Romanian Reports in Physics* (submitted)

### *Participări la conferințe internaționale*

1. Remus-Sorin Dobrea, Ilarion Mihailă and Gheorghe Popa, Electric diagnosis of microwave plasma discharge used in NO removal, la conferința internațională “10th International Conference on Global Research and Education”, Inter-Academia 2011, 26-29 septembrie 2011 Sucevita, Romania (prezentare tip poster)
2. Remus-Sorin Dobrea, Ilarion Mihaila and Gheorghe Popa, Plasma parameters of argon and argon/molecular gas mixture plasmas produced in microwave discharge, la conferința internațională “9<sup>th</sup> International Conference on Physics of Advanced Materials” ICPAM 9, 20-23 septembrie 2012 Iasi, Romania (prezentare tip poster)
3. Remus-Sorin Dobrea, Ilarion Mihaila and Gheorghe Popa, Optical and mass spectrometry diagnosis of an CO<sub>2</sub> microwave plasma discharge, la conferința internațională “16<sup>th</sup> International Conference on Plasma Physics and Applications” CPPA 2013, 20-25 iunie 2013, Magurele, Romania (prezentare orală)
4. Remus-Sorin Dobrea, Ilarion Mihaila and Gheorghe Popa, Carbon dioxide dissociation in a 2.45 GHz microwave discharge, la conferința internațională “International Conference on Phenomena in Ionized Gases” ICPIG 2013, 14-19 iulie 2013 Granada, Spania (prezentare tip poster)

### *Participări la conferințe naționale*

1. Remus-Sorin Dobrea, Ilarion Mihaila and Gheorghe Popa, Electric diagnosis of microwave plasma discharge used in NO removal la conferința națională “PhD Students Workshop on Fundamental and Applied Research in Physics” FarPhys 2011, 27 octombrie 2011 Iasi, Romania
2. Remus-Sorin Dobrea, Ilarion Mihaila and Gheorghe Popa, Cylindrical probe method measurements in a microwave plasma discharge produced in Ar gas and Ar-N<sub>2</sub> or Ar-NO mixture la conferința națională “Conferința anuală a scolarilor doctorale de la Universitatea Alexandru Ioan Cuza din Iasi” FAR-DOC 2012, 5 mai 2012 Iasi, Romania
3. Remus-Sorin Dobrea, Ilarion Mihaila and Gheorghe Popa, Single and double probe measurements performed in a microwave plasma discharge used in NO removal la conferința națională “Fizica și Tehnologiile Educationale Moderne” FTEM 2012, 19 mai 2012, Iasi Romania